

# Lignin의 分解酵素 및 利用

邊 時 明 · 金 顯 杓

(韓國科學技術院 生物工學科)

## 1. 서론

Lignin은 식물에 있어서 cellulose, hemicellulose와 함께 가장 중요한 조성물질로서 식물의 종류에 따라 다르나 약 15~36% 정도를 함유하고 있다.

Cellulose의 cellulose 분해효소(cellulase)를 이용한 생물학적 변환에 관하여는 많은 연구가 되어 있고 목재로부터의 재사용이 가능한 원료 물질로서 각광을 받고 있다.<sup>(1,2)</sup> 그러나 lignin에 관하여는 lignin을 분해하는 system에 대한 많은 연구가 있었으나 아직까지 별로 진척이 없는 상태이다.

Lignin은 그 구조가 아주 복잡한 phenoprop-panoid polymer로서 지구상에서 순환되는 유기 물질中 cellulose 다음으로 가장 많은 물질이고 대부분이 많은 종류의 미생물에 의하여 부식되므로 된다. 그후 최종적으로는 이산화탄소로 전환된다.

그러나 이 전환은 아주 속도가 느려서 약 360~2860년 정도가 걸린다고 보고되어 있다.<sup>(3)</sup>

그러므로 lignin 분해 효소는 자연계의 lignin 순환에도 아주 중요하게 작용하는 것은 물론이고, 현재 펄프의 생산에 있어서 가장 많은 폐기물인 lignin을 분해 효소로 처리하여 필요한 물질로 바꿀 수 있다면 아주 有用할 것이고 lignocellulose를 생물학적 전환에 의하여 당, 알코올 기타 유기물질로의 전환에 있어서 lignin의 분해가 반응의 율속 단계(rate-determining step)가 되므로 lignin의 분해가 아주 중요한 것으로 알려져 있다. 그러므로 이 lignin 분해 효소에 관하여 연구를 한다는 것은 이상의 여러가지 문제점을 해결하는 첩경이 된다. 이 논문은 현재까지 알려진 lignin의 분해에 관여하는 효소와 그의 이용에 관하여 서술하였다.

## 2. Lignin의 화학적 구조

Lignin이란 trans-coniferyl alcohol (I), trans-sinapyl alcohol (II), trans-p-coumaryl alcohol (III) (그림 1)로 구성된 물질로 효소들로 인한 탈수소중합 반응으로 만들어지는 자연적인 중합체로 정의된다.<sup>(4)</sup>

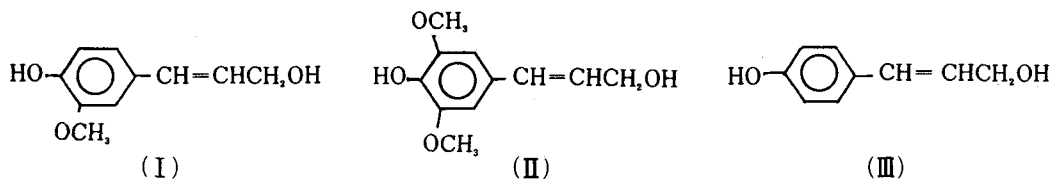


그림 1.

Lignin의 주요 구성 물질.

침엽수의 lignin은 coniferyl alcohol이 80%, p-coumaryl alcohol이 14% 나머지가 sinapyl alcohol로 되어 있고 활엽수의 lignin은 coumaryl alcohol이 소량이고 나머지가 거의 반반씩으로 이루어져 있다.<sup>(5)</sup> Lignin의 monomeric unit가 식물에서 중합하는 방법은 phenol oxidase에 의하여 radical 반응을 거쳐서 중합하는 것으로 알려져 있다.<sup>(6,7)</sup> 또한 laccase와 peroxidase도 작용한다.<sup>(6)</sup> Lignin의 종류는 nitrobenzene의 산화에 의하여 생성된 syringaldlehyde의 량과 Mäule 반응에 따라 나누어지는데 대부분의 나자식물(裸子植物)이 갖고 있는 guaiacyl lignin

과 초본식물(草本植物)을 포함한 피자식물(被子植物)이 갖고 있는 guaiacyl-syringyl lignin 으로 나뉘어 진다.<sup>(8)</sup> 전자는 다시 standard guaiacyl lignin, Pteridophyta의 lignin과 Cycadales의 lignin으로 나뉘어지며 후자는 standard guaiacyl-syringyl lignin, Gnetales의 lignin, tropical hardwood lignin, grass lignin과 type Lm lignin으로 나뉘어 진다. 1965년에 전체의 spruce lignin의 구조가 Freudenberg<sup>(9)</sup>와 Harkin 등<sup>(7)</sup>에 밝혀졌으며 1974년에 Nimz에 의해 beech lignin의 구조가 알려졌다.<sup>(10)</sup> Harkin 등에 의해 제시된 spruce lignin의 구조는 그림 2와 같다.

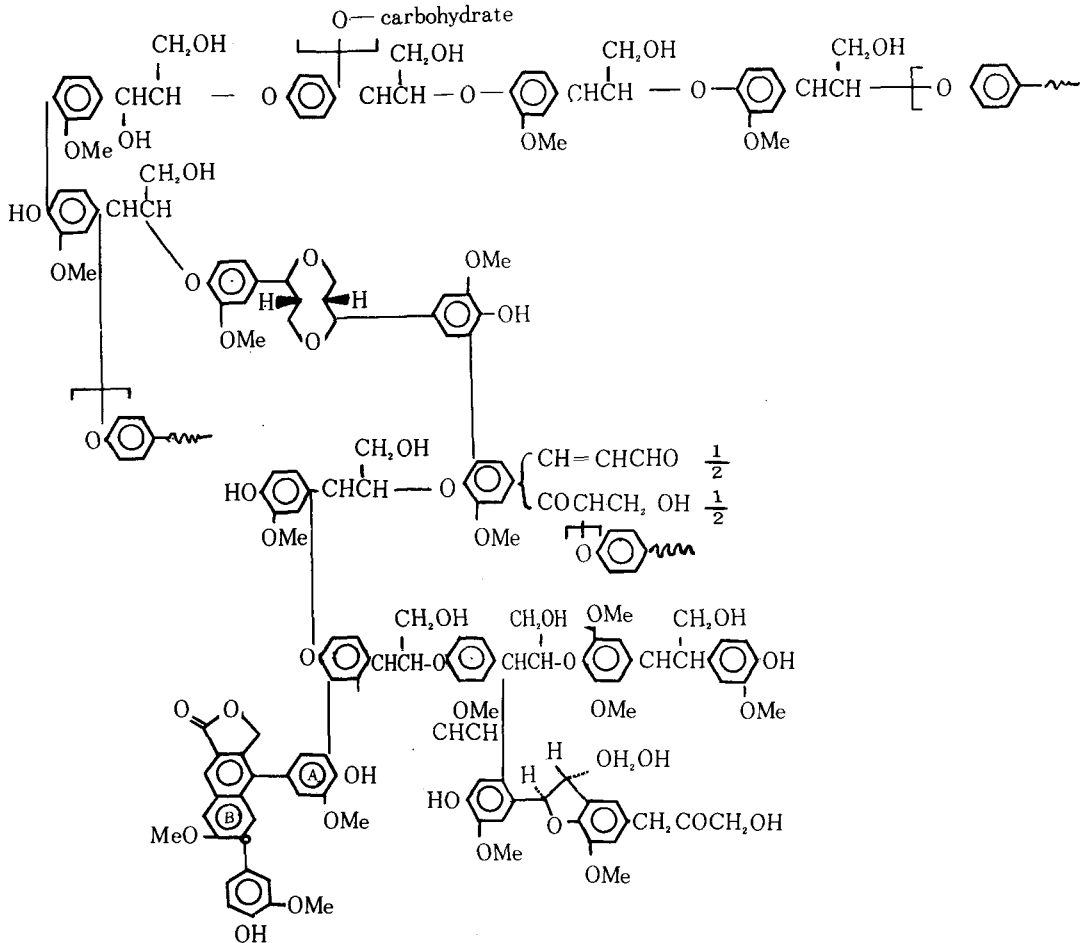
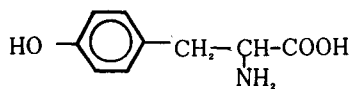


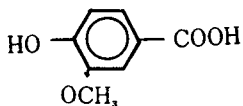
그림2. Spruce lignin의 구조<sup>(10)</sup> (A, B환의 variant는 생략)

### 3. Lignin 분해 효소의 정량방법

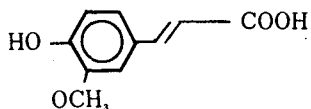
Lignin의 분해미생물의 판별과 생물학적 분해 기작을 연구하는데 가장 문제가 되는 것이 lignin 분해의 정량방법이 정확하지 않다는 것이었다. 그러나, Kirk등에 의해서  $^{14}\text{C}$ -labelled lignin이 합성되었다.<sup>(11)</sup> 이것은  $^{14}\text{C}$ -labelled acetaldehyde를 사용하여 coniferaldehyde-methoxymethyl ether로 합성한 후 환원시켜 coniferyl alcohol을 조제한 다음 peroxidase를 이용하여 vanillyl alcohol과 함께 중합시켜 side-chain  $^{14}\text{C}$ -lignin을 만들고,  $^{14}\text{C}$ -phenol을 사용하여 중합시켜 ring- $^{14}\text{C}$ -labelled lignin을 만들고  $^{14}\text{C}$ -labelled methane을 이용하여 methoxy- $^{14}\text{C}$ -lignin을 합성하여 이것을 합성인공기질(synthetic artificial substrate)로 사용하는 방법이 개발되었다. 이런 방법으로 합성된  $^{14}\text{C}$ -labelled lignin은 spruce wood로 부터의 milled lignin과 조성비율 및 물리적 성질이 같았다. 위의 합성된 기질과 Haider등<sup>(12)</sup>이 사용한  $^{14}\text{C}$ -ferulic acid를 자라고 있는 식물에 직접 적용하여 natural  $^{14}\text{C}$ -labelled lignin을 만들었고, Crawford등<sup>(13)</sup>은  $^{14}\text{C}$ -labelled phenylalanine을 사용하여  $^{14}\text{C}$ -labelled lignin을 만들었는데 이 후자의 두가지는  $^{14}\text{C}$ -labelled lignocellulose로써 lignin 분해효소의 기질로 사용할 때 아주 좋은 결과를 얻었다. 이상의 기질을 사용하여 훨씬 정확한 lignin에 관한 정보를 얻을 수 있었다.



Phenylalanine



Vanillic acid



trans-ferulic acid

### 4. Lignin분해 미생물과 lignin 분해효소.

#### 가. Lignin분해 미생물

Lignin을 분해하는 미생물은 크게 곰팡이(fungi)와 세균(bacteria)이 알려져 있다. 곰팡이는 soft-rot fungi, brown-rot fungi와 white-rot fungi가 있으나 이 중 white-rot fungi가 가장 많이 연구되어 있고 강한 lignin 분해능을 갖고 있는 것이 밝혀졌다. 세균에서는 거의 알려져 있지 않고 *Pseudomonas acidovorans*<sup>(14)</sup> 등의 몇 종류만이 lignin 분해능을 갖고 있다고 보고 되어 있으나 확실하게 증명되어 있지는 않다.

그러나 곰팡이류에 있어서는 자낭균류(*Ascomycetes*)와 불완전균류(*Fungi imperfecti*)에 속하는 곰팡이로써 나무가 분해될때 나무 표면이 연해지는 soft-rot fungi의 분해에 관한 연구가 Kirk 등에 의해 보고 되었다.<sup>(15,16)</sup> soft-rot fungi의 분해에 의하여 cellulose와 hemicellulose뿐만 아니라 lignin도 분해를 받아 들어드는 것이 발견되었다. 이렇게 soft-rot fungi가 lignin을 분해한다는 것은 Haider 등의 실험에 의하여 확실해졌는데 이것은  $^{14}\text{C}$ -labelled된 lignin을 기질로 사용하여 lignin 분해능을 살펴본 결과 soft-rot fungi도 뒤에 설명할 white-rot fungi와 같이 lignin을 분해한다는 것이 밝혀졌다.<sup>(12)</sup> 그러나 soft-rot fungi는 합성 lignin의 side chain이나 방향족環(aromatic ring) 보다는 메톡실기의  $^{14}\text{C}$ 이  $^{14}\text{CO}_2$ 로 분해하는 것으로 보아 주로 메톡실기를 분해하는 것으로 생각된다. 그러므로 soft-rot fungi는 white-rot fungi와는 다르게 목재의 lignin을 제한적으로만 분해하고 이것은 주로 메톡실기의 탈메톡실화에 기인한다고 생각된다. Brown-rot fungi는 soft rot fungi와 마찬가지로 lignin을 제한적으로 분해한다. Brown-rot fungi인 *Poria monticola*, *Lenzites trabea*와 *Lentinus lepideus*가 cellulose를 포함하여 lignin도 분해하는 것이 1973년 Kirk등에 의하여 보고됨으로써 확실하여졌다.<sup>(17)</sup>

여기서는 lignin의 약간량만이 분해되었는데, 이것은 brown-rot fungi에 의한 식물의 세포벽의 분해는 S2층으로부터 분해하고 lignin이 많이 분포되어 있는 S1층의 분해가 아주 힘들다는 것을 나타내는 것이라 생각된다. Brown-rot fungi는 soft-rot fungi와 같이 메톡실시를 분해하는데 *Lenzites trabea*에 의하여 분해된 lignin과 spruce lignin을 비교하여 보면 약35%의 메틸기가 줄어든 것을 알 수 있었다. 이 탈메틸화는 phenol oxidase와 monooxygenase에 의한 분해인 것이다.<sup>15)</sup> 또한 분해된 lignin에는 천연의 lignin과 비교하여 2배의  $\alpha$ -카보닐기(carbonyl)가 존재하였다.<sup>16)</sup> <sup>14</sup>C-labelled lignin을 기질로 사용하여 brown-rot fungi와 white-rot fungi의 lignin의 방향족환의 분해능을 비교 실험해 본 결과는 표 1과 같다.

표 1.<sup>11)</sup>

곰팡이	CO <sub>2</sub> 로 발생한 동위원소의 백분율		
	Side chain	방향족환	메톡실기
White-rot fungi			
<i>Coriolus versicolor</i>	22	15	40
<i>Phanerochacte chrysosporium</i>	20	15	33
Brown-rot fungi			
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	5	2	8
<i>Poria cocos</i>	2	1	4

이렇게 lignin을 전부 분해하지 못하고 제한적으로 분해하는 것은 방향족환을 분해하는 효소와 만일 분해되었다 하더라도 계속적으로 분해된 물질을 사용하지 못할 뿐만 아니라 cellobiose:guinone oxidoreductase도 없는 때문이라고 생각되었다.<sup>16)</sup> 이에 반하여 white-rot fungi는 soft-rot fungi나 brown-rot fungi와는 달리 lignin을 거의 전부 분해한다. 분해된 lignin을 천연의 lignin과 비교하면 카보닐기와 카르복실기와 수산기가 아주 많은 것을 볼 수 있다.<sup>19,21)</sup>

Hata에 의하면 white-rot fungi에 의한 lignin 분해시에 phenylpropane unit의 마지막 side chain이 산화받아서 vanillic acid를 생성한다.

이것은 phenyl propane과 vanillic acid 사이의 에틸결합을 끊는 효소가 작용한다고 믿어진다.<sup>14,19,21)</sup> *Polyporus anceps*와 *Polyporus versicolor*의 lignin분해능을 보면 전자가 45% 후자가 50%만큼 lignin이 줄어든 것을 알 수 있었다. 이때 분해된 lignin은 분자량이 600이하인 것으로 brown-rot fungi에 의한 분해와는 다르게 방향족 환의 수산기가 감소하는 것이 밝혀졌다. Ortho-diphenol로의 탈메틸반응은 phenol oxidase와 mono oxygenase에 의하여 수행되는데 이것이 후에 분해되는 것으로 생각된다.<sup>22, 23)</sup> 또한 방향족 환의 분해는 lignin 중합체의 상태로 붙어 있으면서 일어 난다고 생각된다. 그러므로 white rot fungi에 의한 lignin의 분해는 주로 산화이나 lignin이 탈메틸화되어 ortho-diphenol로 바뀌고 이것은 즉시 dioxygenase에 의

하여 분해된다. 말단의 기는  $\beta$ -arylether결합의 분해로써 vanillic acid로 방출되는 기작으로 여겨진다. 이렇게 *Polyporus versicolor*와 *Lentinus nigripes*의 경우는 거의 동일한 속도로 lignin과 cellulose를 분해하는데 반하여 *Polyporus berkeleyi*와 *Fomes ulmarius*와 같이 cellulose나 hemicellulose보다도 lignin을 더욱 빠른 속도로 분해하는 white rot fungi가 발견되었다.<sup>24)</sup> Henningson등에 의하면 *phanerochaete* sps(P-B1) fungi는 lignin의 50%를 분해할 동안 cellulose는 2% 밖에는 분해하지 않는다. 그러나 배양기간을 더 길게하면 cellulose도 분해가 된다.<sup>25)</sup> 이외에도 *Pycnoporus cinnabarius*

등에서도 lignin분해가 cellulose 분해보다 빠른 fungi가 발견되었다. 이런 fungi들은 자연계에서도 중요한 뿐더러 산업적으로도 이용가치가 높기 때문에 lignin의 분해능을 더욱 높이고 cellulose의 활성을 줄이는 적당한 배양조건을 찾기 위하여 많은 연구가 있었다.<sup>(13)</sup> 그러나 이런 자연계에 존재하는 white-rot fungi가 lignin에만 작용할 수 있게 하는 것이 가능한 가는 아직은 의문으로 남아 있다. 또한 위의 fungi들은 lignin 분해시 에너지 源으로 목재의 다른 다당류를 사용하므로 cellulose나 포도당 또는 maltose extract를 넣어 주어야만 목재의 lignin만을 분해하게 된다. 또한 lignin만을 분해하는 곰팡이를 인공적으로 돌연변이를 유발시키는 방법으로 얻을 수 있다. Eriksson등<sup>(26)</sup>에 의하여 *Polyporus adustus*를 자외선으로 cellulase가 없는 변이주를 얻었다. 이 변이주는 cellulase뿐만 아니라 mannase 또는 xylanase도 없었다. 그림 3에서 보듯이 Cell44는 cellulase가 없는 *Sporotrichum pulverulentum*의 변이주로써 glucan은 분해하지 못하고 lignin과 xylan만을 분해하는 것을 볼 수 있다.<sup>(27)</sup>

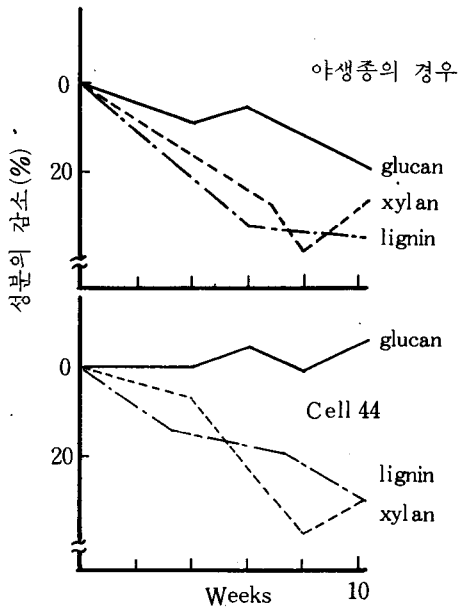


그림 3. 변이주의 분해<sup>(27)</sup>

이런 cellulase가 없는 변이주는 lignocellulosic material에서 lignin만을 분해하기 위하여 사용될 수 있다.<sup>(28)</sup> 이 변이주를 처리를 하였을 때 cellulose는 그냥 남아 있었으므로 이 변이주를 탈섬유과정에 이용할 수 있다.

## 나. Lignin 분해효소

최근 몇년간 lignin의 생물학적 분해에 대한 관심이 늘어남에 따라 이 분야에 관한 많은 연구가 이루어져 있다. lignin 분해작용에 관여하는 효소를 연구한 결과 최소한 lignin과 cellulose를 분해하는 cellobiose : quinone oxidoreductase, phenol oxidase가 lignin분해에 반드시 필요하다는 것은 알려져 있지만 이 효소의 정확한 역할은 아직 확실하지 않다. Lignin분해에 관한 연구中 lignin을 빨리 분해시키며 다량의 lignin 분해효소를 생성할 수 있는 배양조건을 찾는다는 것은 어려운 문제이다. 배양조건에 관한 것이 많이 밝혀진다면 lignin분해에 관여하는 효소 및 그 효소의 작용기작을 더 빨리 구명할 수 있을 것이다. Lignin 분해에 관여하는 효소는 다음과 같이 여러 가지 효소가 작용하고 있다.

### A. 탈메칠화 효소

White-rot fungi, soft-rot 그리고 brown-rot fungi는 lignin을 탈메칠화 할 수 있다. 그림2에서 보듯이 이 과정은 분해를 위해 방향족환을 만드는 첫번째 단계이다. 수산화에 관계하는 효소 역시 이 반응에 관여한다. Monooxygenase라 불리는 이런 효소들은 NADH와 환원형 글루타치온(GSH)과 같은 자기 다른 보조인자를 필요로 한다.<sup>(29,30)</sup> 만일 lignin의 탈메칠화가 lignin의 중합체에 붙어있는 상태에서 이루어진다면 lignin 분해효소 및 이 탈메칠화 효소는 반드시 세포밖이나 세포의 벽에 존재하여야만 한다. 세포면에 부착되어 있는 lignin 분해효소에 관여하는 아직 알려진 바는 없지만 몇몇 실험에 의하면 이런 효소가 존재할 가능성이 높다는 것을 알았다. 최근에 lignin 분해에 필수적인 다른 종류의 효소가 알려졌는데 phenol oxidase가 그것이다.<sup>(31)</sup> 이들은 적당한 배양조건에서 대부분의 whi-

te-rot fungi에 의해 세포밖으로 상당량 분비된다. 여러가지의 연구에 의하여 white-rot fungi들이 lignin과 lignin model substrate (리그닌형 기질)들을 탈메칠화 시킨다고 알려져 있다. Trojannowaki등<sup>(32)</sup>은 홍당무의 peroxidase가 veratric acid를 탈메칠화 시킬 수 있다고 보고하였다. 또한 정상조건에서는 phenol oxidase를 생성하지 않는 brown-rot fungi도 아주 많이 분해가 진행된 목재에서는 탈메칠반응을 진행시켰다.<sup>(16)</sup>

Brown-rot fungi인 *Lenzites trabea*는 메톡실기의 함량을 35%이상 감소시켰다. 또한 이 *L-trabea*는 18일간 배양하면 benzidine, o-anisidine,  $\alpha$ -naphthylamine, indulin등을 산화시킬 수 있다. Ishihara등<sup>(33,34)</sup>에 의하면 *Polyporus versicolor*에서 분리한 laccase와 vanillic acid등을 섞어 배양하면 탈메칠화에 의하여 생성된 메탄올이 얻어졌고 vanillic acid와 syringic acid를 laccase와 반응시키면 메탄올과 ortho-quinone이 생성되므로 laccase 역시 탈메칠화에 관제한다고 볼 수 있다. phenol oxidase에 의한

화 반응이 lignin 분자에 붙어있는 phenol에 의한 것인지는 확실하지 않다. 결론적으로 탈메칠화 효소는 soft-rot, brown-rot와 white-rot fungi에서 생성된다. 대부분의 이 효소는 phenol oxidase이거나 mono-oxygenase일 것으로 생각된다.

### B. Lignin의 alkyl- $\beta$ -aryl 에틸결합을 끊는 효소.

*Polyporus versicolor*, *Fomes fomentaris*와 *Collybia velutipes*에 의해서 guaiacylglycerol- $\beta$ -guaiacyl에틸의  $\beta$ -에틸 결합이 끊어진다고 보고 되었다.<sup>(30)</sup> Fukuzumi등<sup>(29)</sup>은 *Polia subacida*의 NADH-dependent 효소가 veratrylglycerol- $\beta$ -guaiacyl 에틸의  $\beta$ -에틸결합을 끊는다고 보고하였다. 그러나 Kirk등<sup>(35)</sup>이 연구한 white-rot fungi는 위의 두가지의  $\beta$ 결합을 끊지 못하였다. 그러므로 white-rot fungi의 효소중 일부가 lignin의 arylglycerol- $\beta$ -aryl 에틸 결합을 끊는다는 것은 확실하지 않다. 이 효소에 의한 분해는 아래의 그림 4의 경로에 따라 이루어진다고 여겨진다.

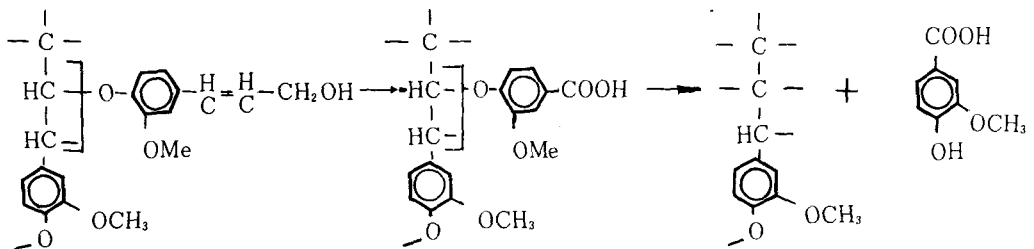
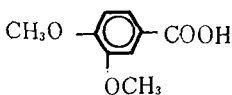
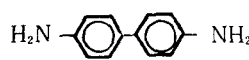


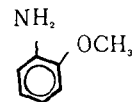
그림 4. alkyl- $\beta$ -aryl에틸결합의 분해



veratric acid



benzidine



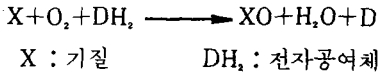
o-anisidine

disyringylmethane과 2, 4, 6-trimethoxyphenol의 탈메칠화에 대해서도 보고되어 있는데 이것은 free radical기작을 통해 일어난다. phenol oxidase는 두 radical 물질을 결합시키는 성질을 갖고 있으나 phenol oxidase에 의한 탈메칠

### C. Oxygenases

① monooxygenase에 의한 방향족 성분의 분해  
Lignin에 존재하는 방향족環을 가수분해시키는 것은 중요한 과정이다. monooxygenase는 한 원자의 산소가 기질 분자속으로 삽입되는 과정

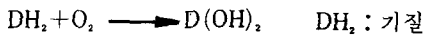
을 촉매한다. 또 다른 한 원자의 산소는 NADH, NADPH, tetrahydrofolic acid, ascorbic acid, GSH와 같은 적절한 전자 공여체의 존재하에 H<sub>2</sub>O로 아래와 같이 환원된다.<sup>(36)</sup>



monooxygenase가 작용한 후의 기질은 작용반기 전보다 물에 잘 녹으며 방향족환은 후에 dioxygenase에 의하여 분해된다. Lignin에 존재하는 방향족환은 monooxygenase에 의해 가수분해되어 ortho-diphenol로 된다. 이런 monooxygenase의 활성은 세균의 대부분에서 발견되었지만 일부분의 곰팡이에서도 발견되었다.

#### ② Dioxygenase에 의한 방향족환의 분해

Dioxygenase는 아래와 같이 산소원자를 기질에 둘다 삽입시키는 효소로써 아래의 식과 같이 반응을 촉매하는데 이때 방향족환이 끊어진다.



세균의 dioxygenase는 기질특이성이 광범위하게 넓는데 반하여 곰팡이는 단지 방향족환의 intra-diol만을 끊는다.<sup>(37)</sup> 1962년 Fukuzumi<sup>(38)</sup>는 *Polia subacida*에서 gentisic acid와 homogentisic acid를 산화시키는 효소를 보고하였다. 그리고 담자균인 *Tilletiopsis washingtonensis*로부터 다양한 기질에 대해 특이성을 갖는 3, 4-dioxygenase를 부분 정제하였다. 이 효소는 aliphatic side chain에 있는 para-substituted catechol에만 작용하였다. Seidman<sup>(39)</sup>은 *polyporus fluorescence*를 이용하여 다른 side-chain 치환체가 분리되는 형태에 대해 연구하였는데 protocatechuic acid와 caffeic acid는 3, 4-dioxygenase의 반응을 통한 ortho-fission에 의해 분해되고 catechol과 homoprotocatechuic acid는 2, 3-dioxygenase와 4, 5-dioxygenase에 의해 meta-fission을 하여 분해된다. 최근에 Kirk등이 white-rot fungi로부터 dioxygenase의 활성을 발견하였다.<sup>(41)</sup> 이와같이 세균뿐만 아니라 곰팡이에도 dioxygenase가 있는 것이 밝혀졌다.

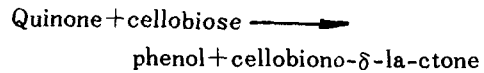
#### D. Phenol oxidase

이 효소는 lignin의 탈메칠화에 관여하는 효소로써 Tyrosinase, laccase, peroxidase의 3가지 종류가 있다. Tyrosinase는 Cu를 함유하는 효소로써 phenol을 monohydroxylation 하여 ortho-diphenol과 ortho-quinone을 생성하는 반응과 catechol을 ortho-quinone으로 산화시키는 두가지 반응에 관여한다. 이 효소는 멜라닌 생합성에 관계하는 효소로써 자연계에 널리 존재하는데 곰팡이에서도 발견된다.

Laccase와 peroxidase는 phenolic compound의 수산기에서 전자와 수소이온을 제거함으로써 ortho와 para-diphenol의 산화작용을 촉진시킨다. 이와같은 방법으로 aryloxy radical이 형성된다.

#### E. Cellobiose : Quinone oxidoreductase

Lignin의 분해에 중요한 cellobiose : quinone oxidoreductase는 Westermarck등에 의하여 1974년에 발견되었다.<sup>(40, 41)</sup> 이 효소는 lignin 뿐만 아니라 cellulose의 분해에도 관여하는데 아래와 같은 반응을 촉매한다.



이 효소는 Westermarck등에 의하여 분리정제되어 그 특성이 연구되었는데 FAD를 갖고 있는 flavoprotein으로써 cellobiose의 산화의 결과 cellobiono- $\delta$ -lactone을 생성한다. 또한 cello-pentose도 산화시킨다. 그러나 이 효소가 lactose와 4- $\beta$ -glucosylmannose는 산화하나 4- $\beta$ -mannosyl-glucose는 산화하지 못하는 것으로 보아 이 효소의 기질 특이성이 이당류의 비환원당의 C-2 수산기의 공간상의 배치가 중요하다는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 quinone 류의 기질특이성은 ortho와 para-quinone 둘다 환원할 수 있는 것으로 보아 약간 넓다고 할 수 있다.<sup>(42)</sup>

이상과 같이 lignin은 한가지의 효소가 아닌 여러가지 효소 즉 mono-oxygenase, dioxygenase phenol oxidase와 cellobiose : quinone oxidoreductase와 같이 많은 효소의 복합적인 작용에 의

하여 분해되는 것이 밝혀졌다.

## 5. Lignin 분해효소의 이용과 앞으로의 연구방향.

Lignin 분해효소는 첫째 lignocellulosic material의 생물학적 전환을 위한 산업적인 이용이나 펄프를 만드는 공정中 폐기물로 나오는 lignin의 효소에 의한 분해에 사용될 수 있다. 또한 이들 효소는 cellulose를 효소의 작용으로 포도당으로 전환시키는 과정에서 전처리를 하여 lignin을 제거하여 주면 발효中の residence time의 연장을 기할 수 있는 등 lignin의 제거로 훨씬 발효의 효율이 높아질 수 있다. 이런 lignin의 분해가 아주 잘 조절되면 현재 사용하고 있는 기계적이나 화학적인 과정이 없이도 아주 높은 수율을 얻을 수 있을 것이다. 현재 cellulose의 분해에 가장 많이 사용하고 있는 미생물인 *Trichoderma viridae*는 lignin 분해능이 거의 없으므로 위의 lignin 분해 효소의 적절한 사용으로 좋은 효과를 얻을 수 있을 것이다. 또한 이런 lignin 분해능을 갖고 있는 효소를 이용하여 폐수의 lignocellulosic material을 제거한다면 그리고 lignin을 곰팡이의 단백질로 바꾸는 연구가 진행되고 있다.<sup>(43)</sup> 또한 폐기물질인 lignocellulose를 lignine 분해효소에 의한 분해로 단당류와 여러 가지 유기물질 등을 얻을 수도 있다. 이외에 이 분해효소에 대해서 더 정확히 알게 되면 고정화 lignin 분해효소에 의한 system도 이용의 가치가 높은 것이다. 이상의 설명한 것과 같이 lignin 분해효소는 자연계나 산업계에 아주 중요한 물질이다. 이 효소에 관하여는 아직도 모르고 있는 부분이 아주 많으므로 더 많은 연구가 요청된다.

### 참고문헌

- Gaden, E. h. Jr., M. Mandels, E. T. Reese, and L. A. Spano (Ed), *Enzymatic Conversion of Cellulosic Materials: Technology and Applications*, Biotech Bioeng Symp No.6, John Wiley & Sons, New York (1976)
- Wilke, C. R. (Ed), *Cellulose as a Chemical and Energy Source*, Biotech. Bioeng. Symp No.5, John Wiley & Sons, New York (1976).
- Hurst, H. M., and N. A. Burges, in A. D. McLaren and G. H. Peterson (Ed), *Soil Biochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, p.260 (1967)
- Sarkanen, K. V. and C. H. Ludwig in Sarkanen K. V. and C. H. Ludwig (Ed), *Lignins*, Wiley-Interscience, New York, p. 2. (1971)
- Eriksson, K. E. and U. Lindholm, *Svensk Papperstidn.*, 74, 701 (1971)
- Higuchi, T., *Advan. Enzymol.*, 34, 207 (1971).
- Harkin J. M., in Taylor W. I. and A. R. Battersby (Ed), *Oxidative Coupling of Phenols*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1967. p. 243.
- Sarkanen, K. V. and H. L. Hergert, in Sarkanen K. V. and C. H. Ludwig (Ed), *Lignins*, Wiley-Interscience, New York, 1971, p.43.
- Freudenberg, K., *Science.*, 148, 595 (1965)
- Nimz, H., *Angew. Chem.*, 86, 336 (1974)
- Kirk, T. K., W. J. Connors, R. D. Bleam., W. F. Hackett., and J. G. Zeikus, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 72 (7), 2515 (1975)
- Haider, K. and J. Trojanowski, *Arch. Microbiol.* 105, 33 (1975)
- Crawford, D. L., and R. L. Crawford, *Appl. Environ. Microbiol.* 31, 714 (1976)
- Crawford, R. L., T. K. Kirk, and E. McCoy, *Can. J. Microbiol.*, 21, 577 (1975).
- Kirk, T. K., *Ann. Rev. Phytopathology*, 9, 185 (1971)
- Kirk, T. K., *Holzforschung*, 29, 99 (1975).
- Kirk, T. K., and T. L. Highley, *Phytopathology*, 63, 1338 (1973)



18. Kirk, T. K., and E. Adler, *Acta Chem. Scand.*, 24, 3379(1970)
19. Hata, K., *Holzforschung*, 20, 142(1966)
20. Ishikawa, H., W. J. Schubert, and F. F. Nord, *Arch. Biochem. Biophys.*, 100, 131 (1963).
21. Crawford, R. L., T. K. Kirk, J. M. Harkin, and E. McCoy, *Appl. Microbiol.*, 25, 322 (1973).
22. Kirk, T. K., *Biotech. Bioeng. Symp. No5* 139(1975).
23. Kirk, T. K., and H. M. Chang, *Holzfor - chung* 28, 217(1974).
24. Kirk, T. K., and W. E. Moore, *Wood and Fiber*, 4, 72(1972).
25. Henningson, B., M. Henningson, and T. Nilsson, *Dep. Forst Prod., Roy. Coll. Forest, Stockholm, Res. notes R78*(1972)
26. Eriksson, K. E., *Biological Delignification, present status-future directions, Weyerhae user Symp., Aug. 30., 1976.*
27. Ander, P. and K. E. Eriksson, *Svensk Papperstidn.*, 78, 643(1975).
28. Eriksson, K. E., P. Ander, B. Henningson, T. Nilsson, and E. W. Goodell, *US patent* 3, 962, 033(1976).
29. Fukuzumi, T., H. Takatuka, and K. Minami, *Arch. Biochem. Biophys.*, 129, 396 (1969).
30. Ishikawa, H., W. J. Schubert, and F. F. Nord, *Arch. Biochem. Biophys.*, 100, 140 (1963).
31. Ander, P. and K. E. Eriksson, *Arch. Microbiol.*, 109, 1(1976).
32. Trojanowski, J., A. Leonowicz, and M. Wojtas, *Acta Microbiol. Polon.*, 15, 215 (1967).
33. Ishihara, T. and M. Miyazaki, *J. Jap. Wood Res. Soc.*, 20, 39(1974).
34. Ishihara, T. and M. Ishihara, *J. Jap. Wood Res. Soc.*, 21, 323(1975).
35. Kirk, T. K., J. M. Harkin, and E. B. Cowling, *Biochem. Biophys. Acta*, 165, 134 (1968).
36. Gibson, D. T., *Science*, 161, 1093(1968).
37. Cain, R. B., R. F. Bilton, and J. A. Darrah, *Biochem. J.*, 108, 797(1968).
38. Fukuzumi, T., *Agr. Biol. Chem.*, 26, 447 (1962)
39. Seidman, M. M., A. Toms, and J. M. Wood *J. Bacteriol.* 97, 1192(1969).
40. Westermark, U. and K. E. Eriksson, *Acta Chem. Scand.*, B28, 204(1974).
41. Westermark, U. and K. E. Eriksson, *Acta Chem. Scand.*, B28 209(1974).
42. Westermark, U. and K. E. Eriksson, *Acta Chem. Scand.*, B29, 419(1975).
43. Mats, E. and K. E. Eriksson, *Biotech. Bioeng.*, XXII, 2273(1980)